

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο ΧΗΜΗΠΕΡ – 4^ο Εξάμηνο ΜΗΠΕΡ

Τέλεια αέρια-Κινητική Θεωρία-Πραγματικά αέρια

Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής

**Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης**

Αέρια κατάσταση της ύλης

Αέριο είναι μία μορφή ύλης που καταλαμβάνει όλο τον χώρο του δοχείου που περιέχεται

Γιατί δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στη μελέτη της αέριας κατάστασης της ύλης;



Οι εξισώσεις τέλειων αερίων αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη πολλών εξισώσεων στη θερμοδυναμικής

- Η κατάσταση ενός αερίου καθορίζεται από τον όγκο V , την ποσότητα της ουσίας n (mole), την πίεση p και τη θερμοκρασία του T .
- Η καταστατική εξίσωση που συνδέει τις μεταβλητές έχει τη γενική μορφή $p=f(T,V,n)$

Πίεση (1/2)

Πίεση ονομάζουμε τον λόγο της δύναμης που ασκείται κάθετα σε μία επιφάνεια προς το εμβαδόν της επιφάνειας αυτής.

$$P = \frac{F}{A}$$

- Στο Διεθνές Σύστημα Μονάδων SI, η μονάδα μέτρησης της πίεσης είναι το **pascal (Pa)**.

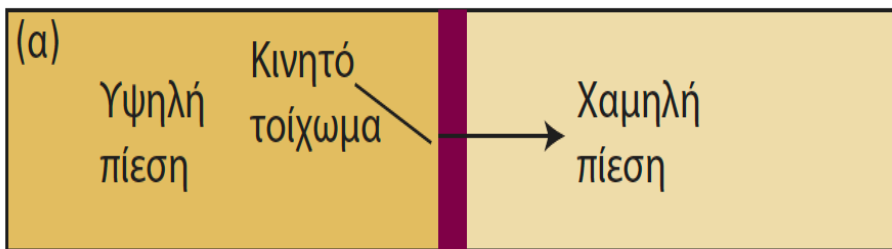
- Οι συνηθέστερες μονάδες της πίεσης είναι:

Όνομα	Σύμβολο	Τιμή
pascal	1 Pa	1 N m ⁻² , 1 kg m ⁻¹ s ⁻²
bar	1 bar	10 ⁵ Pa
ατμόσφαιρα	1 atm	101,325 kPa
torr	1 Torr	(101.325/760) Pa = 133,32 ... Pa
χιλιοστά υδραργύρου	1 mmHg	133,322 ... Pa
λίβρα ανά τετραγωνική ίντσα	1 psi	6,894757 ... kPa

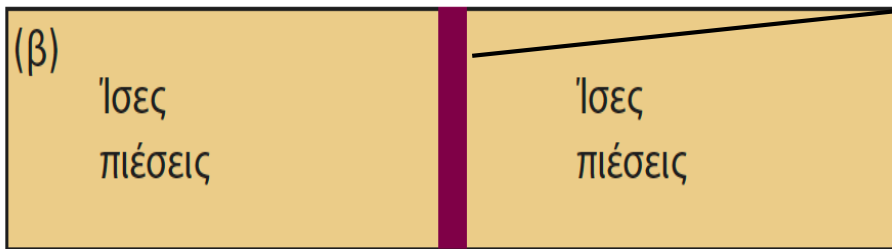


Πίεση (2/2)

Η ισότητα των πιέσεων εκατέρωθεν ενός κινητού τοιχώματος δύο συστημάτων καθορίζει την κατάσταση μηχανικής ισορροπίας των δύο συστημάτων.

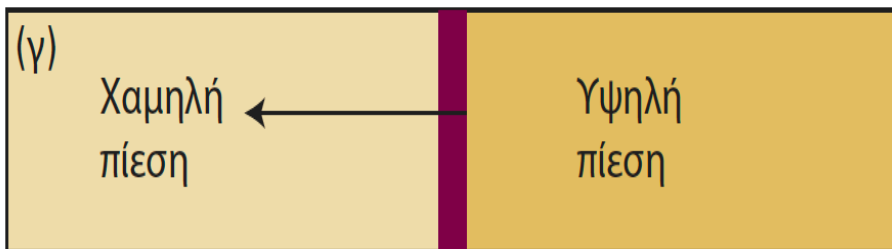


$$P_1 > P_2 \Rightarrow \frac{F_1}{A} > \frac{F_2}{A} \Rightarrow F_1 > F_2$$



Συνθήκη μηχανικής ισορροπίας

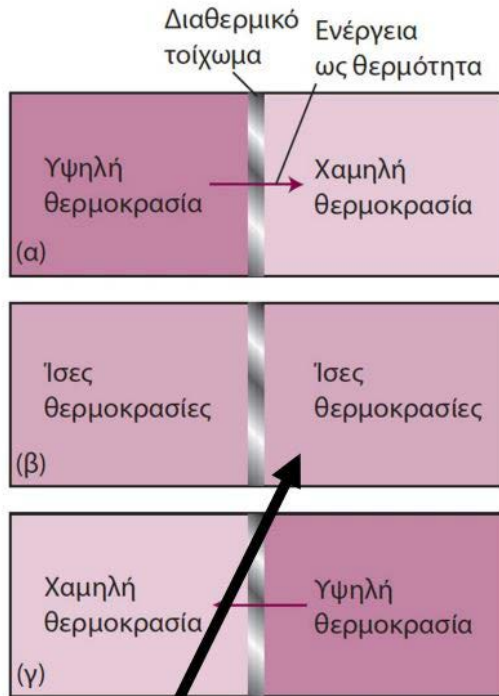
$$P_1 = P_2 \Rightarrow \frac{F_1}{A} = \frac{F_2}{A} \Rightarrow F_1 = F_2$$



$$P_1 < P_2 \Rightarrow \frac{F_1}{A} < \frac{F_2}{A} \Rightarrow F_1 < F_2$$

Θερμοκρασία

Ενέργεια ρέει από το σώμα με την υψηλότερη θερμοκρασία προς το σώμα με τη χαμηλότερη θερμοκρασία



Συνθήκη θερμικής
ισορροπίας

Ορισμός κλίμακας Κελσίου:
 $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$

- Η θερμοκρασία είναι μία ιδιότητα που καθορίζει την κατεύθυνση προς την οποία ρέει η ενέργεια υπό τη μορφή θερμότητάς όταν δύο σώματα έρθουν σε επαφή μέσω θερμικά αγωγίμων τοιχωμάτων.
- Στην επιστήμη και ειδικότερα στην Φυσικοχημεία χρησιμοποιείται η **θερμοδυναμική κλίμακα θερμοκρασίας** (λέγεται και κλίμακα Kelvin).
- Το σύμβολο T υποδηλώνει τη θερμοδυναμική θερμοκρασία που είναι μια απόλυτη κλίμακα με χαμηλότερο σημείο το $T=0$.
- Η κλίμακα Kelvin ορίζεται θέτοντας το τριπλό σημείο του νερού (τη θερμοκρασία στην οποία πάγος, υγρό νερό και υδρατμοί βρίσκονται σε αμοιβαία ισορροπία) ακριβώς στους 273,15 K.

Νόμος του Boyle (1/2)

Η πίεση ενός τέλει αερίου μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τον όγκο διατηρώντας σταθερή τη μάζα και τη θερμοκρασία. Η μαθηματική έκφραση του νόμου ορίζεται ως εξής:

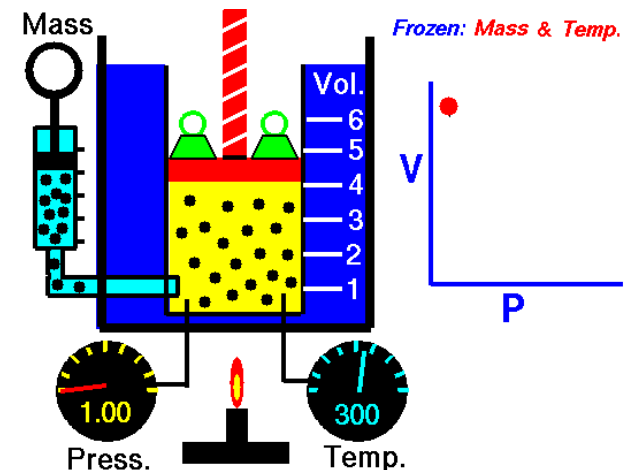
$$P \propto \frac{1}{V} \rightarrow P = \kappa \frac{1}{V} \rightarrow PV = \kappa$$

Όπου,

P: πίεση (Pa)

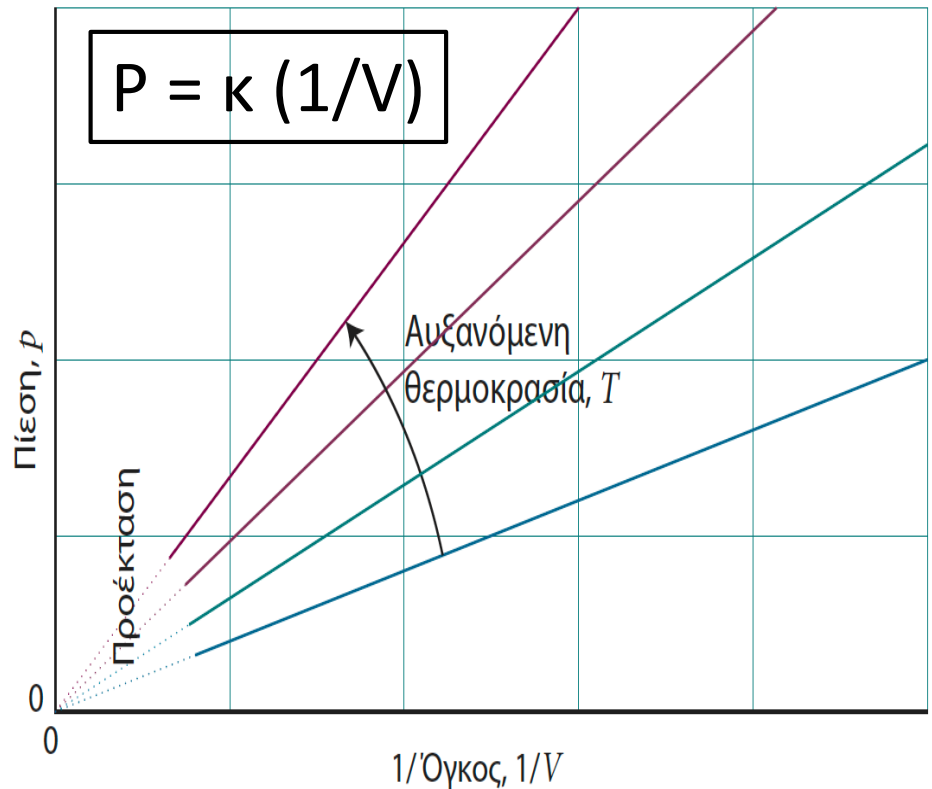
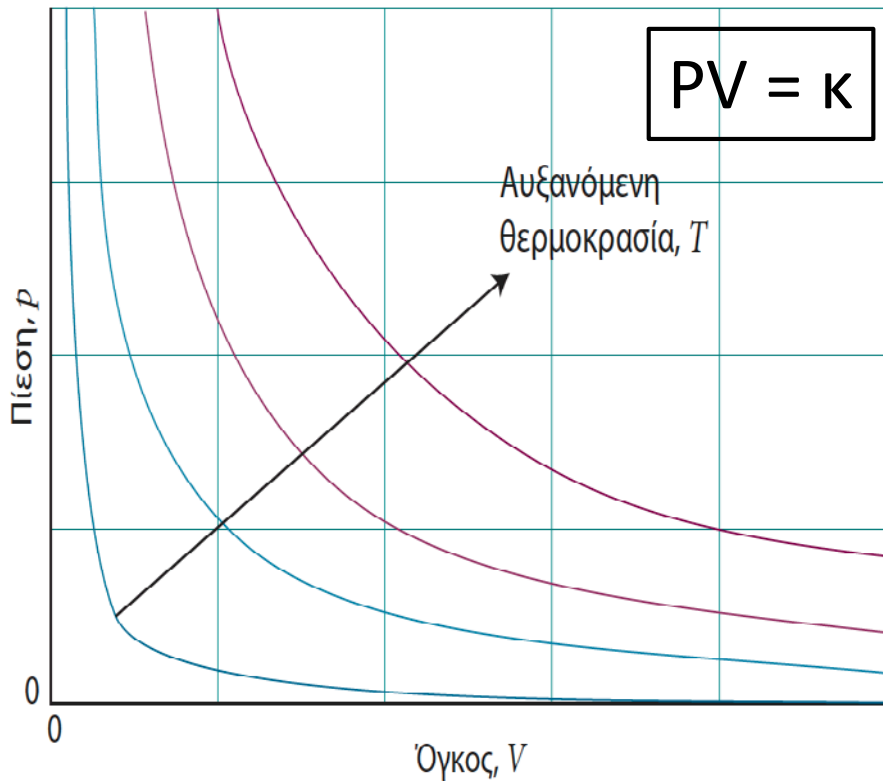
V: όγκος (m³)

κ: σταθερά για μη μεταβαλλόμενες τιμές γραμμομορίων (n) και θερμοκρασίας (T)



Νόμος του Boyle (2/2)

Γραφικές απεικονίσεις:



Τόσο η υπερβολή ($PV=\kappa$), όσο και η ευθεία ($P=\kappa (1/V)$), καλούνται ισόθερμες καμπύλες, γιατί ακολουθούν την μεταβολή της πίεσης με τον όγκο (ή το αντίστροφο του όγκου) υπό σταθερή θερμοκρασία

Νόμος του Charles(1/3)

Ο όγκος ενός τέλειου αερίου μεταβάλλεται ανάλογα με την απόλυτη θερμοκρασία διατηρώντας σταθερή τη μάζα και πίεση. Η μαθηματική έκφραση του νόμου ορίζεται ως εξής:

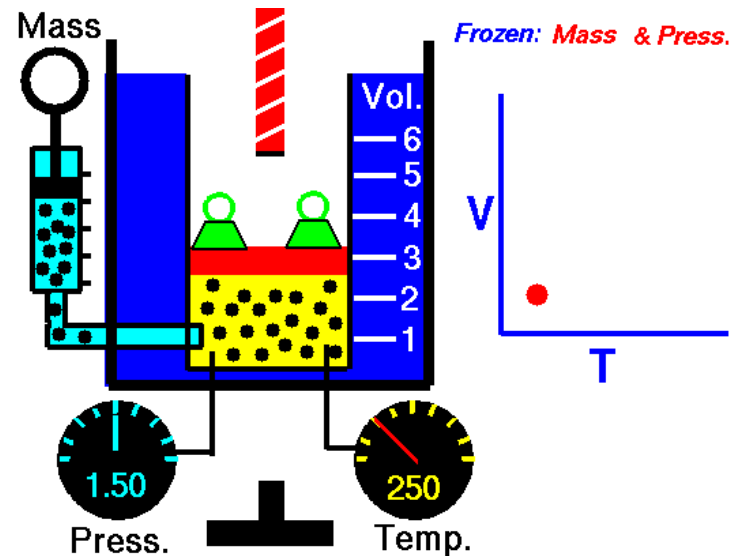
$$\frac{V}{T} = \lambda \rightarrow V = \lambda T \text{ για σταθερό } n, P$$

Όπου,

P: πίεση (Pa)

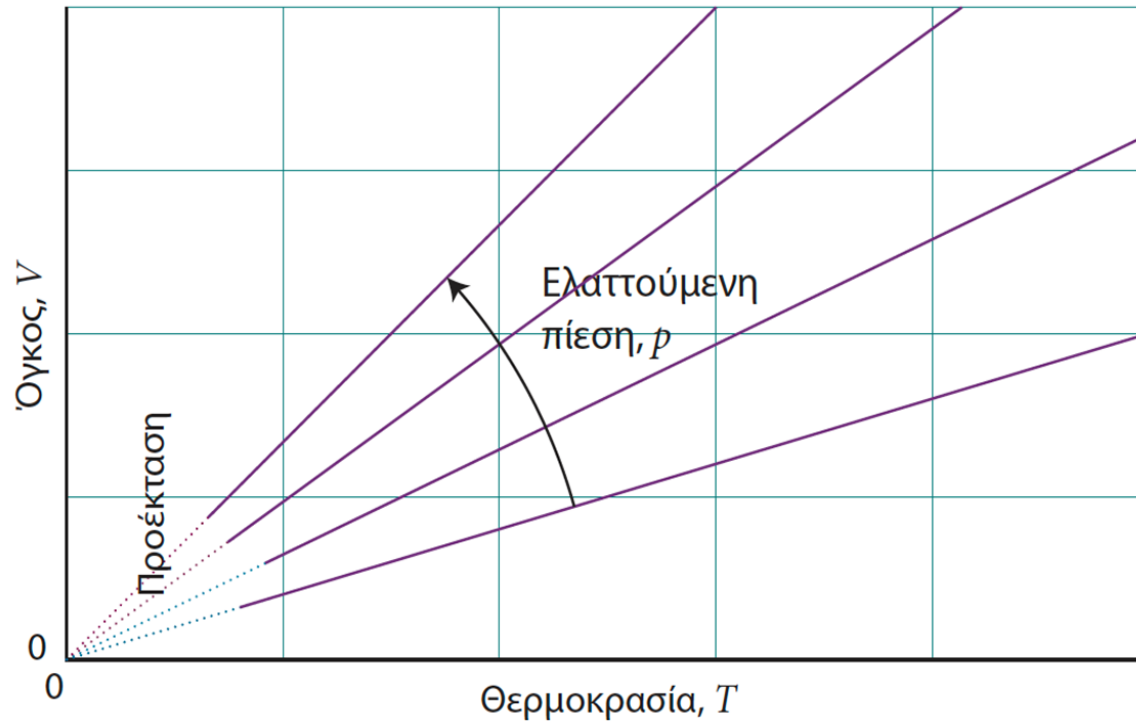
V: όγκος (m³)

λ: σταθερά για μη μεταβαλλόμενες τιμές γραμμομορίων (n) και πίεσης (P)



Νόμος του Charles(2/2)

Η ευθεία ($V=\lambda T$) καλείται ισοβαρής καμπύλη γιατί ακολουθεί την μεταβολή του όγκου από την θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση



Σε κάθε περίπτωση οι ισοβαρείς προεκτείνονται σε μηδενικό όγκο για $T=0$, σε $\theta = -273,15^{\circ}\text{C}$

Νόμος του Avogadro (1/2)

Σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, ίσοι όγκοι τέλειων αερίων περιέχουν τον ίδιο αριθμό μορίων.

- Η μαθηματική έκφραση του νόμου ορίζεται ως εξής:

$$V \propto N \Rightarrow V \propto nN_A \Rightarrow V = \alpha n$$

- Σύμφωνα με την αρχή του Avogadro, 5L O₂ περιέχουν πενταπλάσιο αριθμό μορίων O₂ από τον αριθμό των μορίων H₂ που εμπεριέχονται σε 1L H₂, με την προϋπόθεση ότι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις ίδιες συνθήκες T, P.

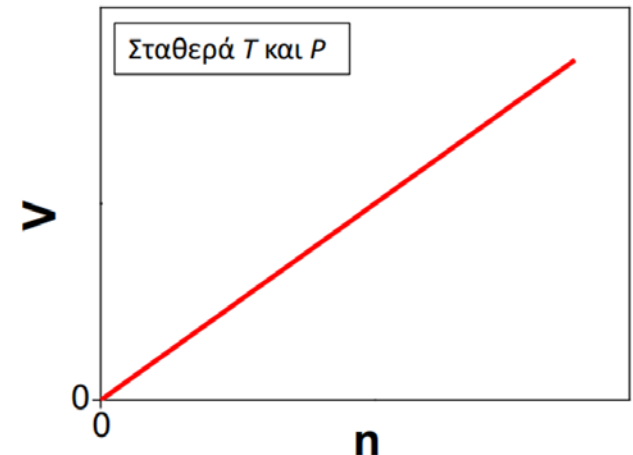
Όπου,

V: όγκος (m³)

N_A: σταθερά του Avogadro

n: ποσότητα των μορίων

α: σταθερά για μη μεταβαλλόμενη πίεση (P) και θερμοκρασία (T)



Νόμος του Avogadro (2/2)

Η σταθερά a στην παραπάνω σχέση που εκφράζει την αρχή Avogadro αναφέρεται ως ο γραμμομοριακός όγκος, V_m , του αερίου σε σταθερή T, P

$$V = an \rightarrow \frac{V}{n} = a \rightarrow V_m = a$$

Η τιμή του V_m ενός ιδανικού αερίου εξαρτάται από τις συνθήκες T, P στις οποίες βρίσκεται.

1 mol τέλειου αερίου σε πίεση 1 atm και Θερμοκρασία 0 °C καταλαμβάνει όγκο 22,4 L

Πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία και η ατμοσφαιρική πίεση έχουν ισχυρή χωρική αλλά και χρονική διακύμανση. Έτσι η καθιέρωση πρότυπων συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας αποσκοπεί στη ευκολία σύγκρισης μετρήσεων όγκων σε διαφορετικές συνθήκες.

- Πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (Standard conditions for Temperature and Pressure, STP):

$$T = 273,15 \text{ K } (0 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad P = 1 \text{ atm } (101325 \text{ Pa, } 1,01325 \text{ bar})$$

- Πρότυπες συνθήκες περιβάλλοντος θερμοκρασίας και πίεσης (Standard Ambient Temperature and Pressure, SATP):

$$T = 298,15 \text{ K } (25 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad P = 10^5 \text{ Pa } (1 \text{ bar, } 0,987 \text{ atm})$$

Οι νόμοι των τέλειων αερίων

Το τέλειο αέριο είναι ένα θεωρητικό αέριο το οποίο αποτελείται από πολλά τυχαία κινούμενα σημειακά σωματίδια των οποίων οι μόνες αλληλεπιδράσεις είναι οι τέλεια ελαστικές συγκρούσεις.

Οι νόμοι των αερίων περιγράφουν την εξάρτηση μιας από τις ιδιότητες ενός αερίου (P , V , n , T), όταν μεταβάλλουμε κάποια από αυτές διατηρώντας τις υπόλοιπες δύο σταθερές.

<i>Boyle</i>	$PV = \kappa$	κ είναι σταθερά για δοσμένα n, T
<i>Charles</i>	$V = \lambda T$	λ είναι σταθερά για δοσμένα n, P
<i>Avogadro</i>	$V = \alpha n$	α είναι σταθερά για δοσμένες T, P

Το 1834 ο Emilio Clapeyron συνδύασε τους παραπάνω εμπειρικούς νόμους και κατέληξε στην εξίσωση:

$$PV = nRT \quad (\text{για κάθε } n, P, T, V)$$

Οι εξισώσεις που σχετίζονται με τα τέλεια αέρια παρέχουν τη βάση για την ανάπτυξη πολλών εξισώσεων στη θερμοδυναμική, καθώς επίσης αποτελούν μία καλή προσέγγιση για την εξήγηση των ιδιοτήτων των πραγματικών αερίων.

Παράδειγμα

Σε μία βιομηχανική διεργασία, αέριο άζωτο εισέρχεται σε ένα δοχείο σταθερού όγκου σε πίεση 100atm και θερμοκρασία 300 K. Στη συνέχεια, το αέριο θερμαίνεται στους 500 K. Ποια θα είναι τότε η πίεσή του, αν υποτεθεί ότι συμπεριφέρεται ως τέλειο;

Λύση

Δεδομένα:

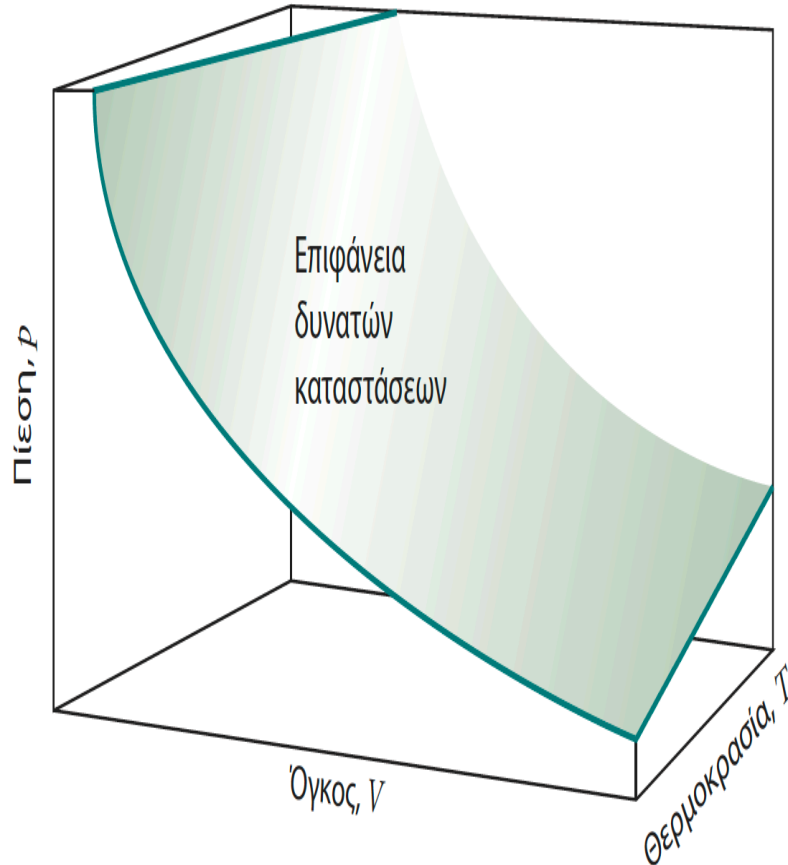
	n	P	V	T
Αρχικό	ίδιο	100 atm	ίδιο	300 K
Τελικό	ίδιο	;	ίδιο	500 K

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2}$$

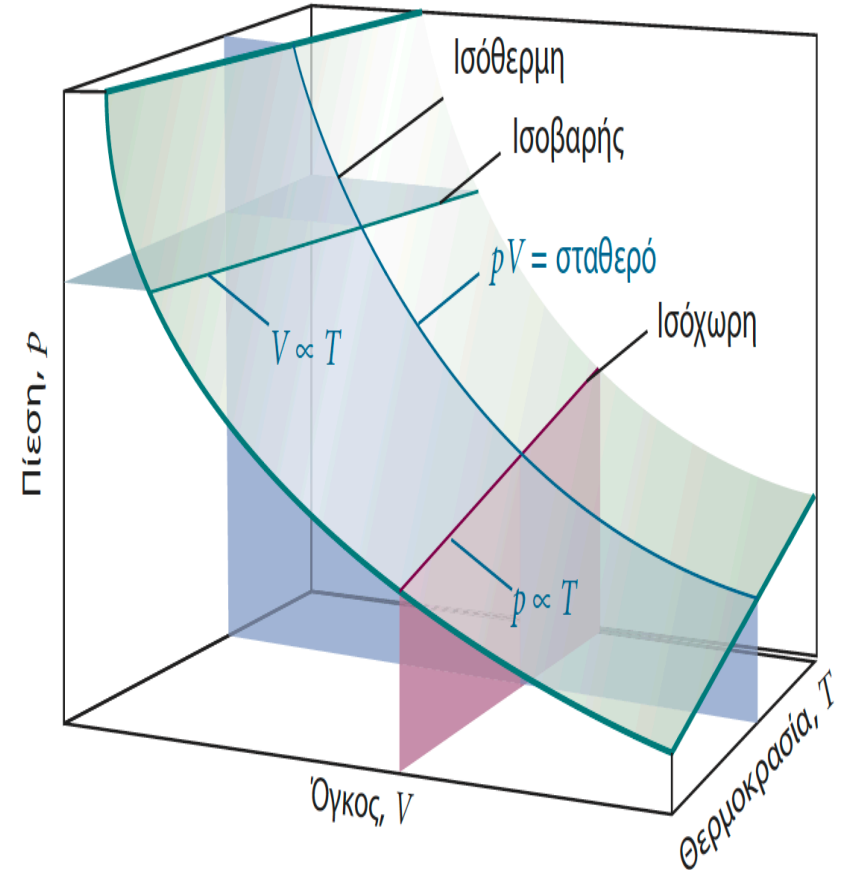
Απαλείφοντας του όγκους (αφού $V_1=V_2$) και τις ποσότητες (επειδή $n_1=n_2$), έχουμε ότι:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \rightarrow p_2 = \frac{T_2}{T_1} p_1 \rightarrow p_2 = \frac{500\text{K}}{300\text{K}} (100\text{atm}) = 167\text{atm}$$

Διάγραμμα p, V, T ενός τέλειου αερίου στις 3 διαστάσεις



Τα σημεία της επιφάνειας αναπαριστούν τις μόνες καταστάσεις στις οποίες μπορεί να υπάρξει το αέριο.



Τομές της επιφάνειας δίνουν τις ισόθερμες, ισοβαρείς ή ισόχωρες γραμμές

Μίγματα αερίων

- Η μελέτη των αέριων μιγμάτων απαιτεί συχνά τη συνεισφορά κάθε συστατικού στην ολική πίεση του δείγματος. Η **μερική πίεση** του δείγματος p_j ενός αερίου J σε ένα μείγμα (οποιοδήποτε αερίου, όχι μόνο τέλει αερίου), ορίζεται ως:

$$p_j = x_j p$$

- Όπου x_j είναι το **γραμμομοριακό κλάσμα** του συστατικού J, δηλαδή η ποσότητα του J εκφρασμένη ως κλάσμα της συνολικής ποσότητας μορίων, n , στο δείγμα:

$$x_j = \frac{n_j}{n}$$

$$n = n_A + n_B + \dots$$

όπου

$$x_j = x_A + x_B + \dots = 1$$

$$p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B) p = p$$

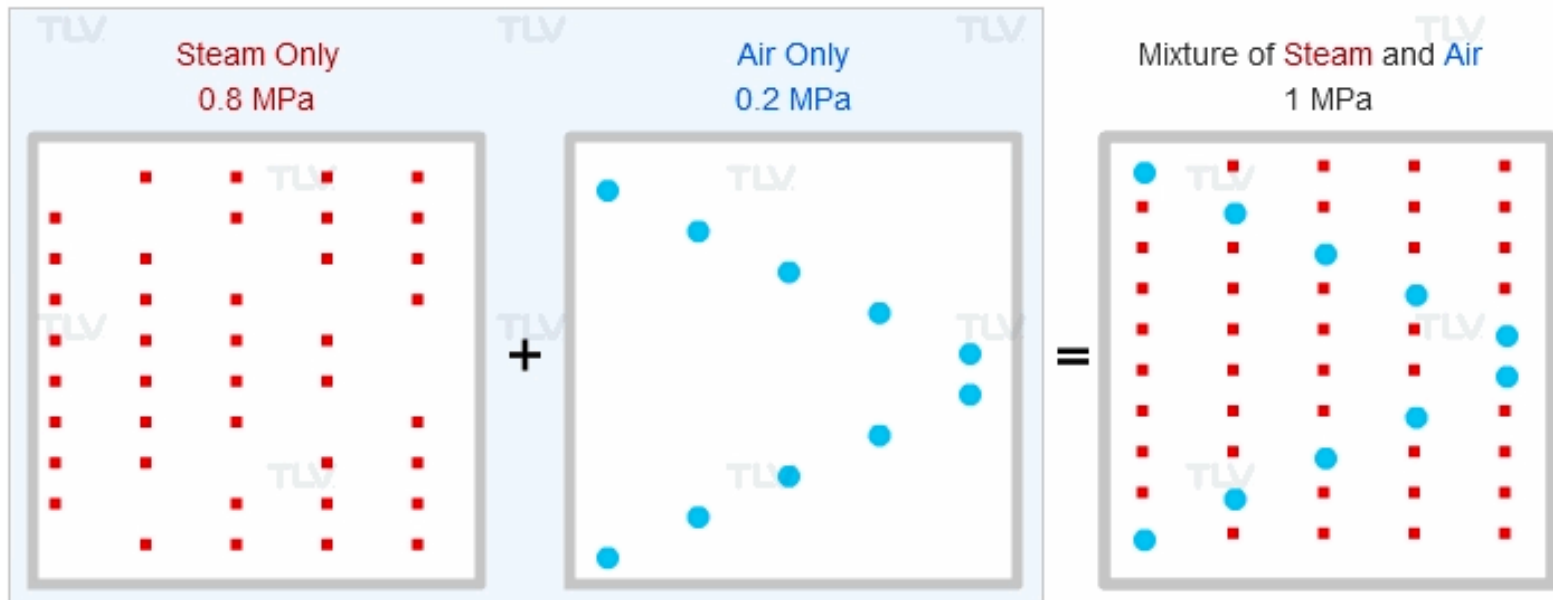
Ισχύει τόσο για ιδανικά όσο και για πραγματικά αέρια



Νόμος του Dalton (1/2)

Ορίζει ότι η πίεση που ασκείται από ένα μείγμα αερίων ισούται με το άθροισμα των πιέσεων που θα ασκούσε το καθένα από τα αέρια, αν καταλάμβανε μόνο του το δοχείο.

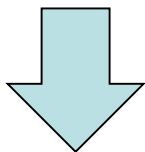
$$P_{\text{ολ}} = p_A + p_B + \dots$$



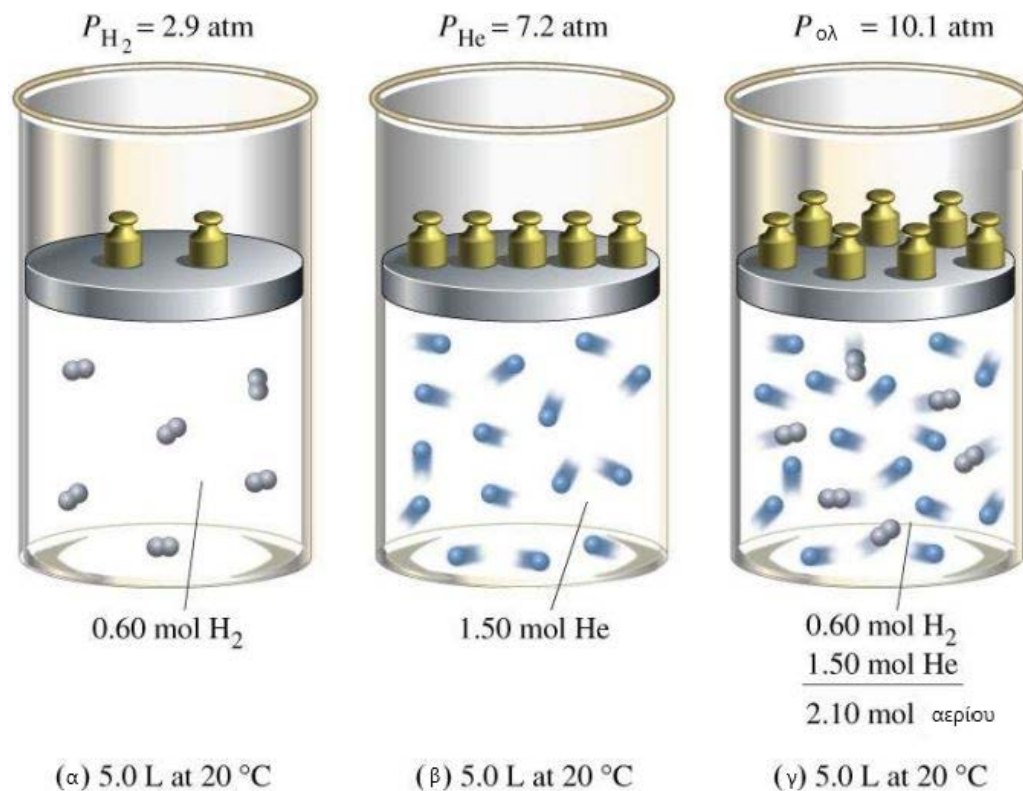
Νόμος του Dalton (2/3)

Ποια είναι η ολική
πίεση στον κύλινδρο;

Αθροίζοντας τις
επιμέρους πιέσεις:



$$P_{\text{ολ}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{He}}$$



Υπολογισμός μερικών πιέσεων

Παράδειγμα: Εάν η επί τοις εκατό κατά μάζα σύσταση ξηρού αέρα στην επιφάνεια της θάλασσας είναι περίπου N_2 : 75,5, O_2 : 23,2, Ar: 1,3. Ποια είναι η μερική πίεση κάθε συστατικού, όταν η ολική πίεση είναι 1,20 atm;

Λύση

1^ο πρώτο βήμα:

Υπολογισμός ποσοτήτων μορίων για κάθε συστατικό

$$n(N_2) = \frac{75,5g}{28,02g \text{ mol}^{-1}} = 2,69 \text{ mol}$$

$$n(O_2) = \frac{23,2g}{32,00g \text{ mol}^{-1}} = 0,725 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad n_{\text{ολικό}} = n(N_2) + n(O_2) + n(\text{Ar}) = 3,45 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{1,3g}{39,95g \text{ mol}^{-1}} = 0,033 \text{ mol}$$

2^ο πρώτο βήμα:

Υπολογισμός γραμμομοριακού κλάσματος και μερικής πίεσης κάθε συστατικού

$$x_j = \frac{n_j}{n}$$

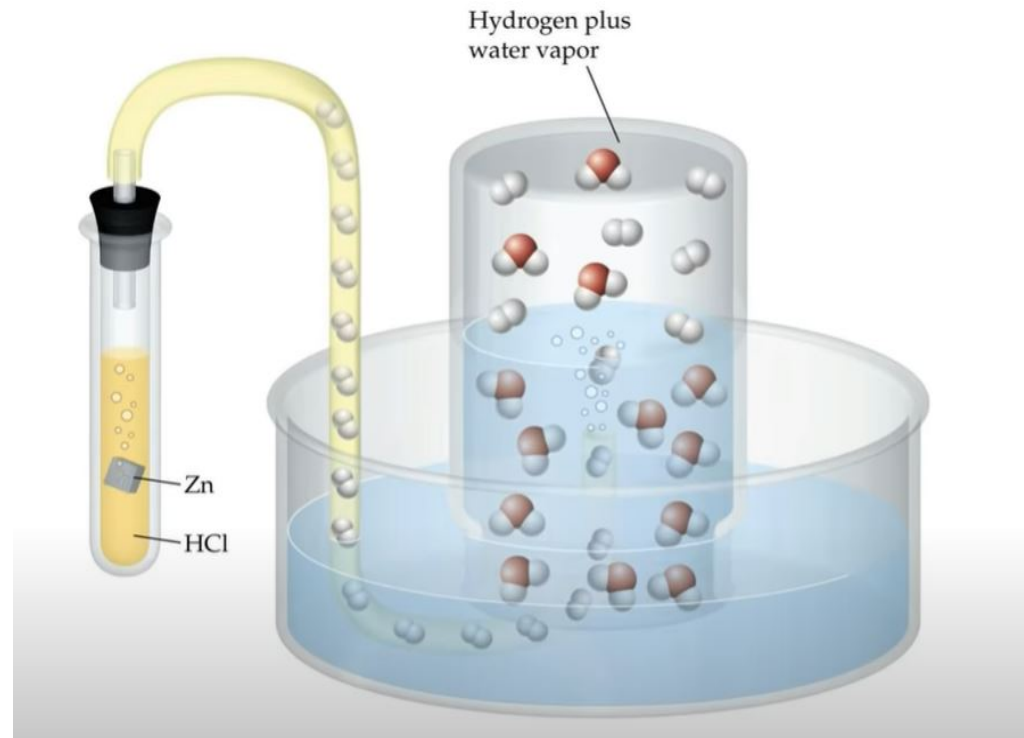
$$p_j = x_j p$$

	N_2	O_2	Ar
Γραμμομοριακό κλάσμα:	$(2,69/3,45)=0,780$	0,210	0,0096
Μερική πίεση/atm:	0,936	0,252	0,012

Εφαρμογή του νόμου των μερικών πιέσεων (1/2)

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή του νόμου μερικών πιέσεων γίνεται κατά τη συλλογή αερίων με εκτόπιση νερού ή άλλου υγρού.

- Το αέριο, καθώς συλλέγεται στον υποδοχέα, αναμιγνύεται με τους ατμούς του νερού. Αυτή η διάταξη ονομάζεται **πνευματική σκάφη (pneumatic trough)**.
- Η ολική πίεση του μίγματος αυτού είναι το άθροισμα της μερικής πίεσης του συλλεγόμενου αερίου και της μερικής πίεσης των υδρατμών (ή καλύτερα της τάσης ατμών του νερού) στη θερμοκρασία του πειράματος.



Εφαρμογή του νόμου των μερικών πιέσεων (2/2)



Σύνδεσμος: <https://www.youtube.com/watch?v=pKhbY5ocj4g>

Κινητική-μοριακή θεωρία των αερίων (1/4)

Η κινητική – μοριακή θεωρία βασίζεται στις παρακάτω υποθέσεις:

- Ένα αέριο αποτελείται από σωματίδια (άτομα ή μόρια) αμελητέου μεγέθους που κινούνται τυχαία, υπακούοντας στους νόμους της κλασσικής μηχανικής.
- Τα σωματίδια ενός αερίου συμπεριφέρονται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Μεταξύ των σωματιδίων, δεν υπάρχουν δυνάμεις ελκτικής ή απωστικής δύναμης.
- Οι συγκρούσεις των σωματιδίων των αερίων, είτε με τα τοιχώματα του δοχείου που τα περιέχει, είτε μεταξύ τους, είναι ελαστικές. Αυτό σημαίνει ότι σε σταθερή θερμοκρασία T , η συνολική κινητική ενέργεια των σωματιδίων σε ένα αέριο είναι σταθερή.
- Η μέση κινητική ενέργεια των σωματιδίων αερίου είναι ανάλογη με τη θερμοκρασία του αερίου σε βαθμούς Kelvin.

Κινητική-μοριακή θεωρία των αερίων (2/4)

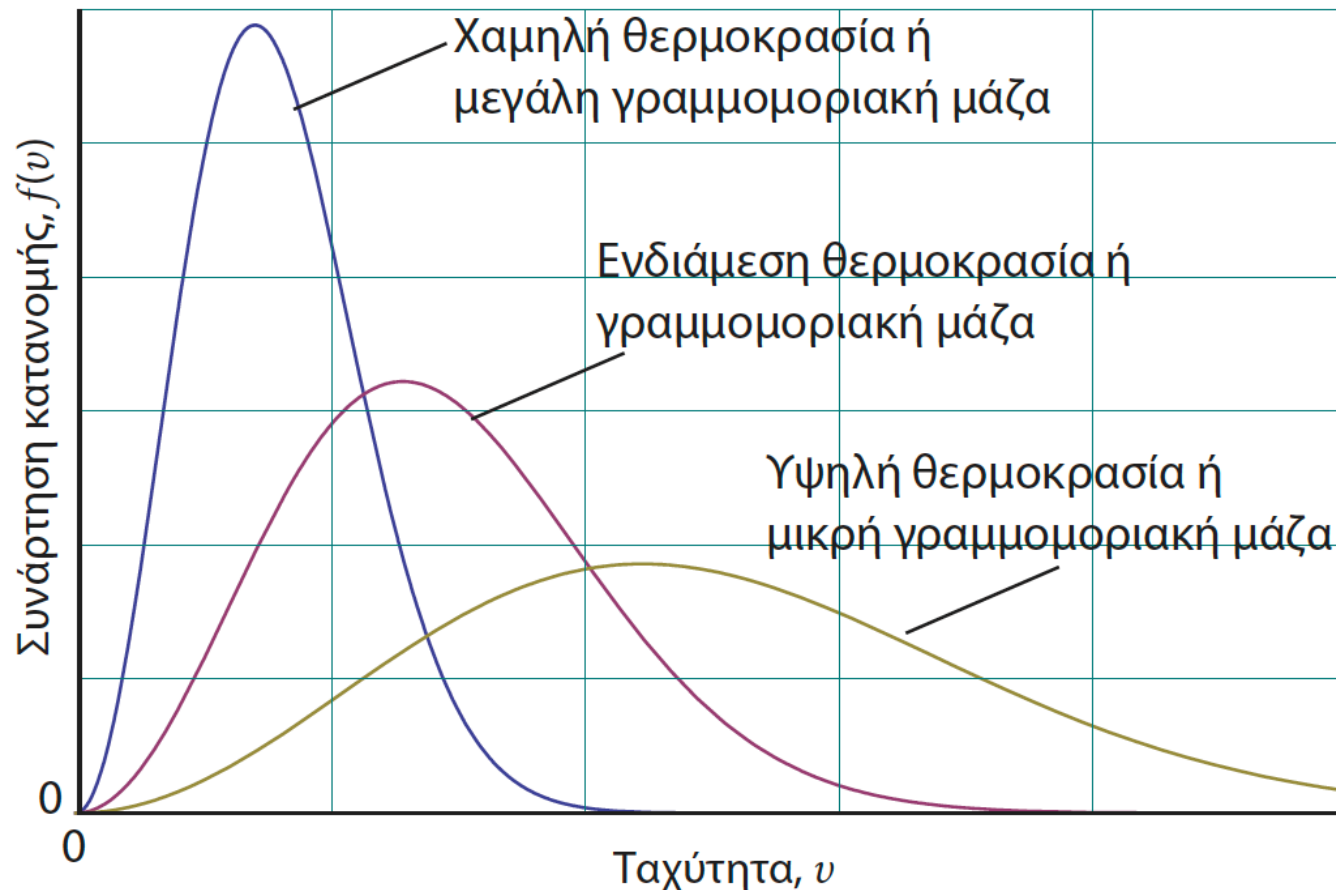
- **Νόμος του Boyle:** Η πίεση του αερίου είναι ένα μέτρο της ισχύος των συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων και των τοιχωμάτων του δοχείου. Όσο μικρότερος είναι ο όγκος, τόσο περισσότερο συνωστίζονται τα σωματίδια και τόσο περισσότερες συγκρούσεις συμβαίνουν, με σταθερή T και n . Ως αποτέλεσμα, η μείωση του όγκου οδηγεί σε αύξηση της πίεσης.
- **Νόμος του Charles:** Η θερμοκρασία είναι ένα μέτρο της μέσης κινητικής ενέργειας των σωματιδίων ενός αερίου. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο γρήγορα κινούνται τα σωματίδια και τόσο περισσότερο χώρο χρειάζονται για να αποφύγουν τη σύγκρουση, για σταθερή P και n . Έτσι, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, ο όγκος αυξάνεται.

Κινητική-μοριακή θεωρία των αερίων (3/4)

- **Νόμος του Avogadro:** Για σταθερή P και T , όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των σωματιδίων που περιέχονται σε ένα δείγμα αερίου, τόσο περισσότερος χώρος απαιτείται για να διατηρηθεί σταθερός ο αριθμός των συγκρούσεων με τα τοιχώματα του δοχείου. Έτσι, όσο αυξάνεται η ποσότητα, αυξάνεται και ο όγκος.
- **Νόμος του Dalton:** Η πίεση που ασκείται από έναν συγκεκριμένο τύπο σωματιδίου είναι ανάλογη με το μοριακό του κλάσμα στο μείγμα. Η χημική σύνθεση των σωματιδίων δεν έχει σημασία.

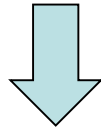
Κινητική-μοριακή θεωρία των αερίων (4/4)

- Η κατανομή Maxwell-Boltzmann των ταχυτήτων δίνει το κλάσμα των μορίων της ταχύτητας σε ένα καθορισμένο εύρος.



Αποκλίσεις από την τέλεια συμπεριφορά (1/4)

Η συμπεριφορά ενός αερίου είναι συχνά μη ιδανική !



- Οι παρατηρούμενες σχέσεις μεταξύ της πίεσης, του όγκου και της θερμοκρασίας του δεν περιγράφονται με ακρίβεια από τους νόμους των αερίων και συνεπώς σε αυτές τις περιπτώσεις η καταστατική εξίσωση του αερίου διαφέρει από την εξίσωση των τέλειων αερίων ($PV=nRT$).
- Συνεπώς, πρέπει να εξεταστούν οι λόγοι για αυτές τις αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά αερίου.

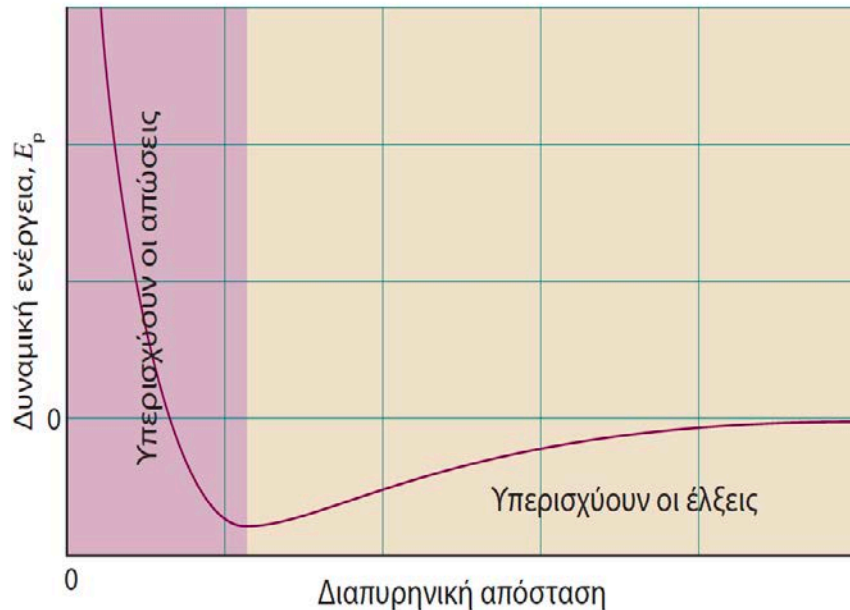
Αποκλίσεις από την τέλεια συμπεριφορά (2/4)

Τα πραγματικά αέρια αποκλίνουν από το νόμο των τέλειων αερίων εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των μορίων τους. Έτσι, τα μόρια ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες εξασκούν το ένα στο άλλο τόσο ελκτικές όσο και απωστικές δυνάμεις.

- Σε υψηλές πιέσεις επικρατούν απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων και το αέριο συμπιέζεται δυσκολότερα από ένα ιδανικό αέρα όπου αγνοούμε τις δυνάμεις αυτές.
- Σε ενδιάμεσες πιέσεις επικρατούν δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων του αερίου, καθιστώντας το πιο συμπιεστό από ένα ιδανικό αέριο
- Σε χαμηλές πιέσεις, οι μέσες αποστάσεις μεταξύ των μορίων είναι αρκετά μικρές ώστε οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μπορούν να αγνοηθούν, με αποτέλεσμα το αέριο να συμπεριφέρεται ιδανικά.

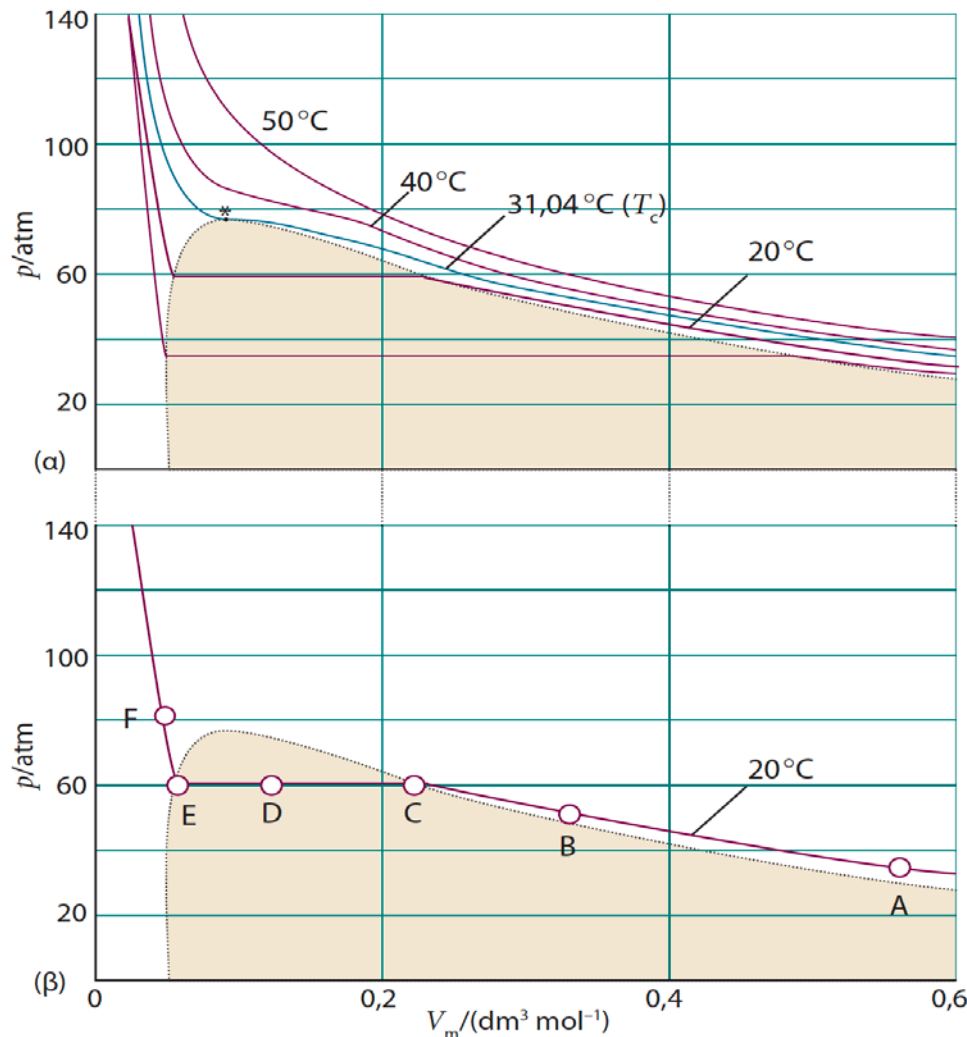
Αποκλίσεις από την τέλεια συμπεριφορά (3/4)

Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας δύο μορίων με την απόστασή τους



- Υψηλή θετική δυναμική ενέργεια συνεπάγεται ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι ισχυρά απωστικές.
- Σε ενδιάμεσες αποστάσεις, υπερσχύουν οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις.
- Σε μεγάλες αποστάσεις, η δυναμική ενέργεια των μορίων είναι μηδέν και δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων.

Αποκλίσεις από την τέλεια συμπεριφορά (4/4)



A) Πειραματικές ισόθερμες του διοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες θερμοκρασίες. Η κρίσιμη ισόθερμη, η ισόθερμη στην κρίσιμη θερμοκρασία, είναι στους 31,04 °C (γαλάζιο χρώμα). Το κρίσιμο σημείο σημειώνεται με έναν αστερίσκο.

B) Το αέριο μπορεί να συμπυκνωθεί μόνο στην κρίσιμη θερμοκρασία και κάτω από αυτήν, καθώς συμπιέζεται κατά μήκος μια οριζόντιας ευθείας

Παράγοντας συμπιεστότητας (1/3)

Ο παράγοντας συμπιεστότητας (**compressibility factor**) Z εκφράζει την απόκλιση της καθαρής ουσίας από την ιδανική συμπεριφορά σε δεδομένη P και T . Ορίζεται ως ο λόγος του γραμμομοριακού όγκου, $V_m = V/n$, ενός αερίου προς τον γραμμομοριακό όγκο, V_m^0 , ενός τέλει αερίου στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

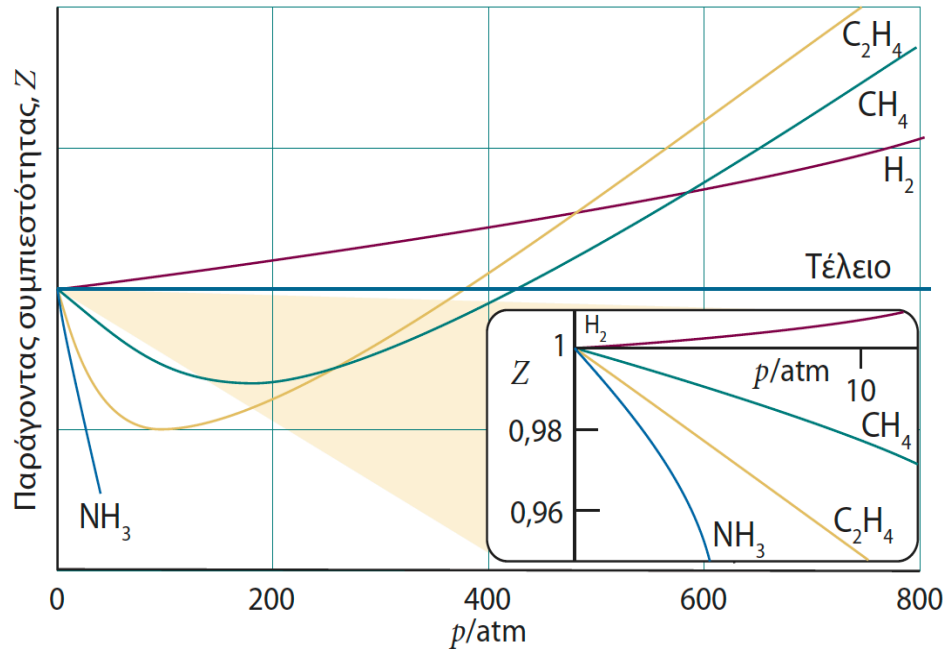
$$Z = \frac{V_m}{V_m^0}$$

- Επειδή ο γραμμομοριακός όγκος ενός τέλει αερίου ισούται με RT/p , τότε:

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

- $Z = 1$ (ιδανικό αέριο).
- Για πραγματικό αέριο, $Z > 1$ ή $Z < 1$.
- Για Z πολύ κοντά στη μονάδα, μπορούμε να υποθέσουμε συμπεριφορά τέλει αερίου.

Παράγοντας συμπιεστότητας (2/3)



- Σε υψηλές πιέσεις επικρατούν απωστικές δυνάμεις αυξάνοντας τον μετρούμενο όγκο $\rightarrow Z > 1$
- Σε χαμηλές πιέσεις επικρατούν δυνάμεις έλξης, μειώνοντας τον μετρούμενο όγκο $\rightarrow Z < 1$
- Για πολύ χαμηλές πιέσεις έχουμε συμπεριφορά τέλειου αερίου $\rightarrow Z \approx 1$
- Παρ' όλο που για πολύ χαμηλές πιέσεις ο Z τείνει στο 1, οι κλίσεις των καμπυλών είναι διαφορετικές

Παράγοντας συμπιεστότητας (3/3)

Παράδειγμα: Ο γραμμομοριακός όγκος ενός τέλει αερίου σε 500 K και 100 bar είναι $V_m^o = 0,416 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$. Ο γραμμομοριακός όγκος του CO_2 υπό τις ίδιες συνθήκες ισούται με $V_m = 0,366 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$. Να υπολογιστεί ο παράγοντας συμπιεστότητας Z .

Λύση

$$Z = \frac{V_m}{V_m^o} \rightarrow Z = \frac{0,366 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}}{0,416 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}} = 0,880$$

Το γεγονός ότι $Z < 1$, υποδεικνύει ότι οι ελκτικές δυνάμεις υπερσχύουν των απωστικών δυνάμεων υπό αυτές τις συνθήκες.

Καταστατική εξίσωση Virial (1/2)

- Όταν συνδυάζονται μεγάλοι γραμμομοριακοί όγκοι και υψηλές θερμοκρασίες, η συμπεριφορά του αερίου είναι πολύ κοντά σε αυτήν του τέλει αερίου
- Ωστόσο, στις υπόλοιπες περιοχές παρατηρούνται αποκλίσεις από τις ισόθερμες των τέλει αερίων
- Μια πιο γενική εξίσωση που περιγράφει τη συμπεριφορά του πραγματικού αερίου είναι η εξής:

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

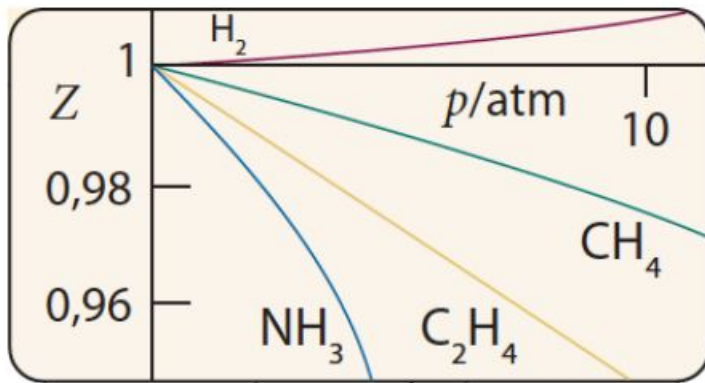
Εναλλακτικά διατυπώνεται ως εξής και ονομάζεται εξίσωση virial:

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

Το άθροισμα των όρων μέσα στην παρένθεση είναι ο συντελεστής συμπίεστικότητας Z.

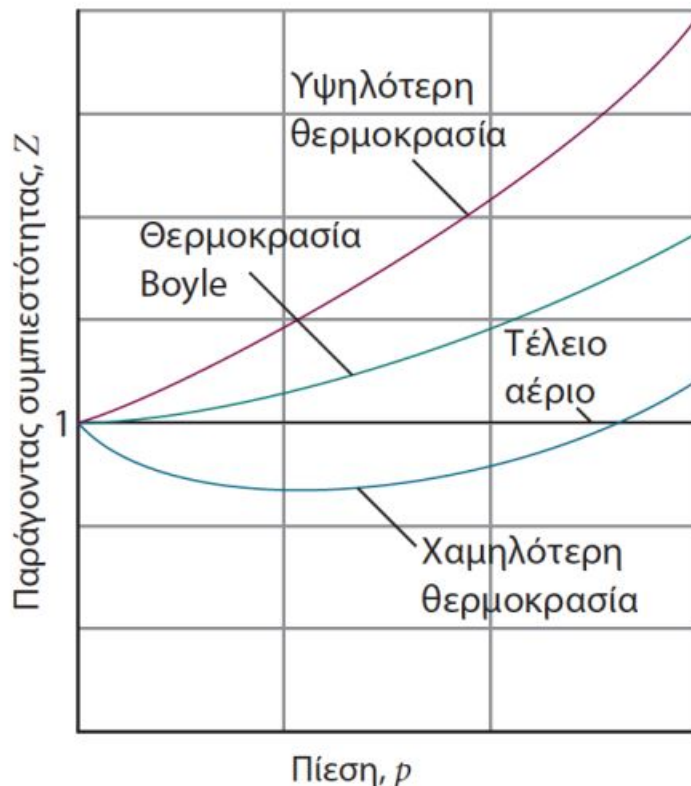
Οι συντελεστές B, C, ... εξαρτώνται από την θερμοκρασία

Καταστατική εξίσωση Virial (2/2)



- Για ένα τέλειο αέριο $dZ/dp = 0$
- Για πραγματικό αέριο ωστόσο:

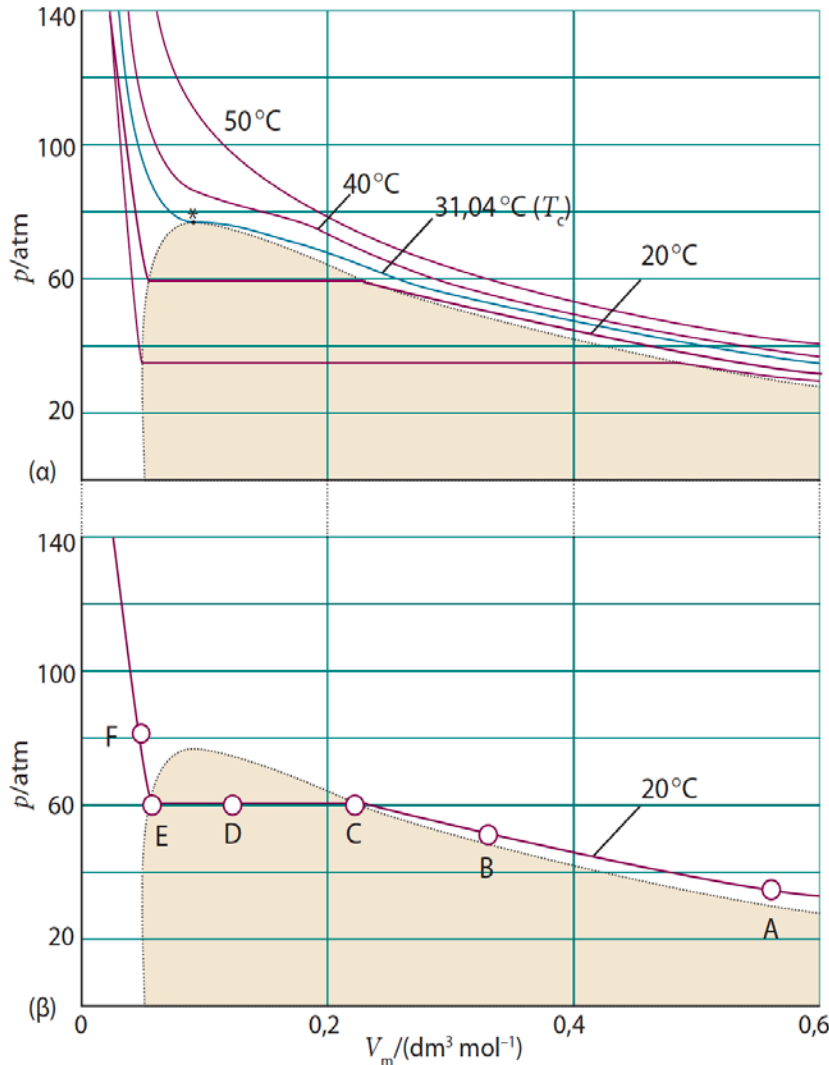
$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots \quad B' \text{ καθώς } p \rightarrow 0$$



- Συνεπώς η κλίση του Z ως προς το p δεν τείνει απαραίτητα προς το 0 ($B' \neq 0$) όπως σε ένα τέλειο αέριο.
- Οι συντελεστές virial $B, C, \dots$, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία.
- Πιθανό να υπάρχει θερμοκρασία T_B για την οποία οι συντελεστές είναι τέτοιοι ώστε $Z \rightarrow 1$ με μηδενική κλίση σε χαμηλή πίεση όπως συμβαίνει σε ιδανικό αέριο (θερμοκρασία Boyle)

Συμπύκνωση και κρίσιμες σταθερές (1/2)

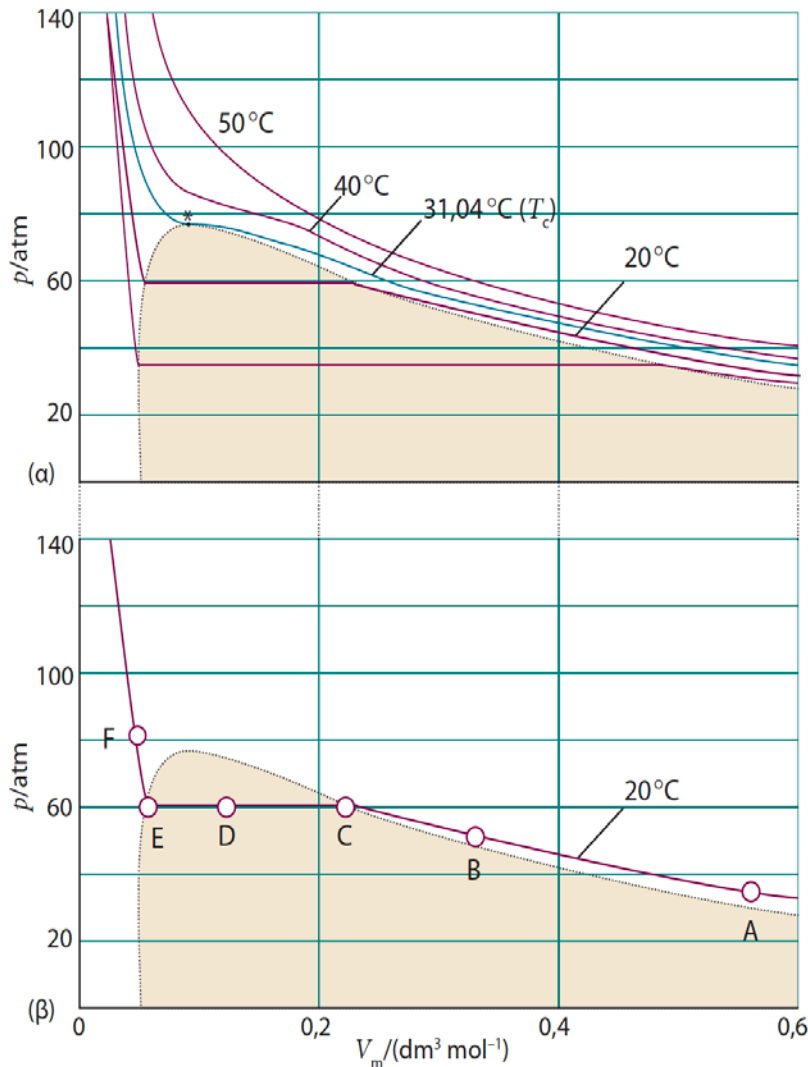
Πειραματικές ισόθερμες CO₂



- Μετά το σημείο B, ο νόμος Boyle εμφανίζει σημαντικές αποκλίσεις και παύει να ισχύει.
- Μειώνοντας συνεχώς τον όγκο του αερίου μέσω ενός εμβόλου παρατηρούμε ότι στο σημείο C χάνεται κάθε ομοιότητα με την τέλεια συμπεριφορά.
- Στη γραμμή CDE το έμβολο μετατοπίζεται χωρίς περαιτέρω αύξηση πίεσης. Αυτό συμβαίνει καθώς το αέριο συμπυκνώνεται σε υγρό, με αποτέλεσμα τη συνύπαρξη δύο διακριτών φάσεων.
- Στο E το δείγμα είναι πλήρως υγρό και το έμβολο ισορροπεί.
- Η πίεση που αντιστοιχεί στη γραμμή CDE (~60 atm για το CO₂) ονομάζεται τάση ατμών του υγρού, όπου παρατηρείται ισορροπία μεταξύ των 2 φάσεων (υγρού-ατμών).

Συμπύκνωση και κρίσιμες σταθερές (2/2)

Πειραματικές ισόθερμες CO₂



- Η ισόθερμη καμπύλη στους 31,04 °C έχει ιδιαίτερη σημασία εφόσον είναι η καμπύλη εκείνη για την οποία η γραμμή CDE εκφυλίζεται σε ένα σημείο ν (κρίσιμο σημείο του αερίου).
- Για ισόθερμες σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δεν εμφανίζεται η υγρή φάση της ουσίας. Για ισόθερμες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται συμπύκνωση του αερίου.
- Έτσι, ορίζουμε την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), την κρίσιμη πίεση (p_c) και τον κρίσιμο γραμμομοριακό όγκο (V_c) μιας ουσίας.
- Για παράδειγμα, η κρίσιμη θερμοκρασία του οξυγόνου είναι 155 K. Για να υγροποιήσουμε το οξυγόνο, πρέπει να χαμηλώσουμε τη θερμοκρασία κάτω από τους 155 K και να συμπιέσουμε ισόθερμα.

Η εξίσωση Van der Waals

- Η εξίσωση **Van der Waals** είναι πρότυπη καταστατική εξίσωση για πραγματικά αέρια εκφρασμένη συναρτήσει δύο παραμέτρων: a (αναπαριστά μοριακές έλξεις) και b (αναπαριστά μοριακές απώσεις).

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

Όπου a και b συντελεστές Van den Waals, ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία

- Η εξίσωση van der Waals ενσωματώνει την κρίσιμη συμπεριφορά των πραγματικών αερίων που μελετήσαμε προηγουμένως.

Συντελεστές van der Waals για διάφορα αέρια

	$a/(\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ar	1,337	3,20
CO ₂	3,610	4,29
He	0,0341	2,38
Xe	4,137	5,16

1ος όρος:

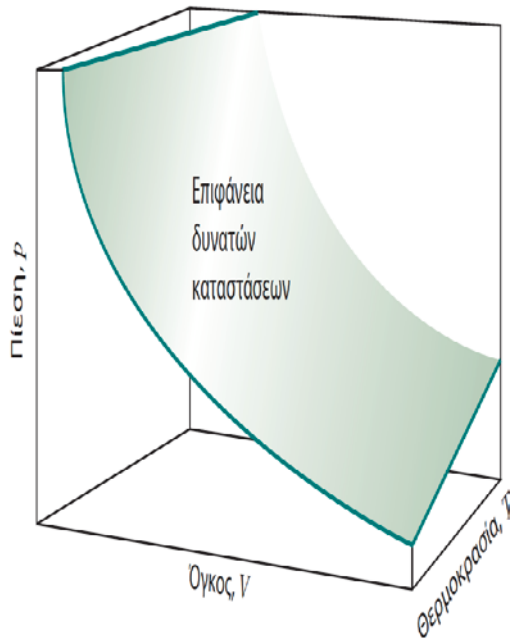
- Το κάθε μόριο έχει το δικό του όγκο μορίου συνεπώς, ο διαθέσιμος χώρος κίνησης των μορίων είναι $V - nb$, όπου nb ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μόρια.

2ος όρος:

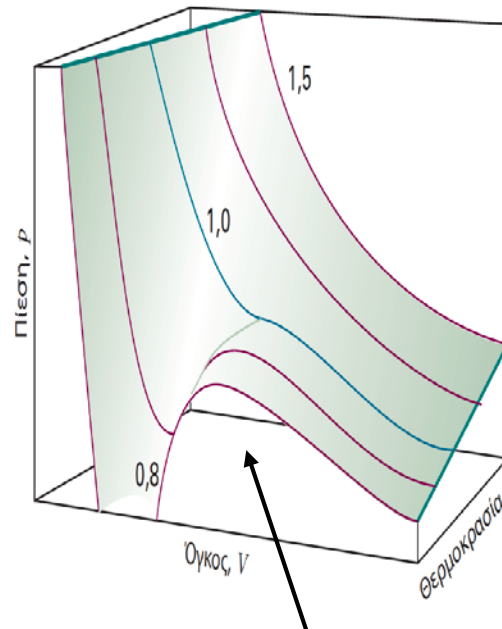
- Η p εξαρτάται από τη συχνότητα και τη σφοδρότητα των κρούσεων με τα τοιχώματα του δοχείου.
- Και οι δύο παράμετροι μειώνονται λόγω ελκτικών δυνάμεων και εξαρτώνται από το λόγο n/V .
- Συνεπώς η μείωση της πίεσης μπορεί να γραφτεί τελικά ως $-a(n/V)^2$.

Σύγκριση διαγραμμάτων P,V,T

Τέλειο αέριο

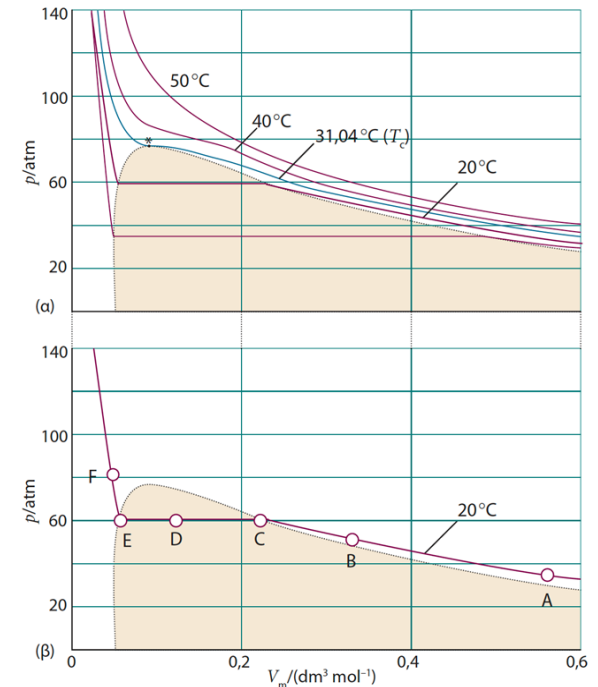


Αέριο Van der Waals

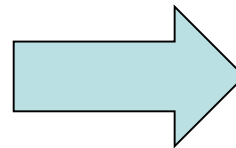


Βρόχοι Van der Waals

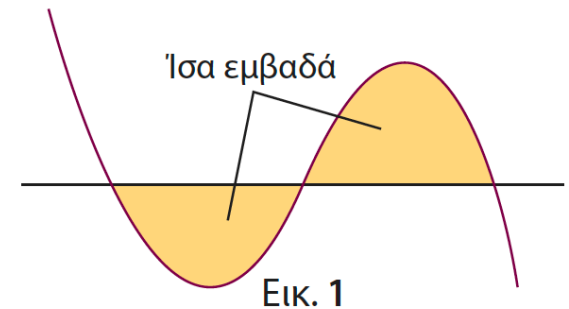
Πειραματικές ισόθερμες CO₂



Οι βρόχοι, Van der Waals, αντιπροσωπεύουν μη ρεαλιστικές ταλαντώσεις, διότι υπό κάποιες συνθήκες η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση του όγκου.

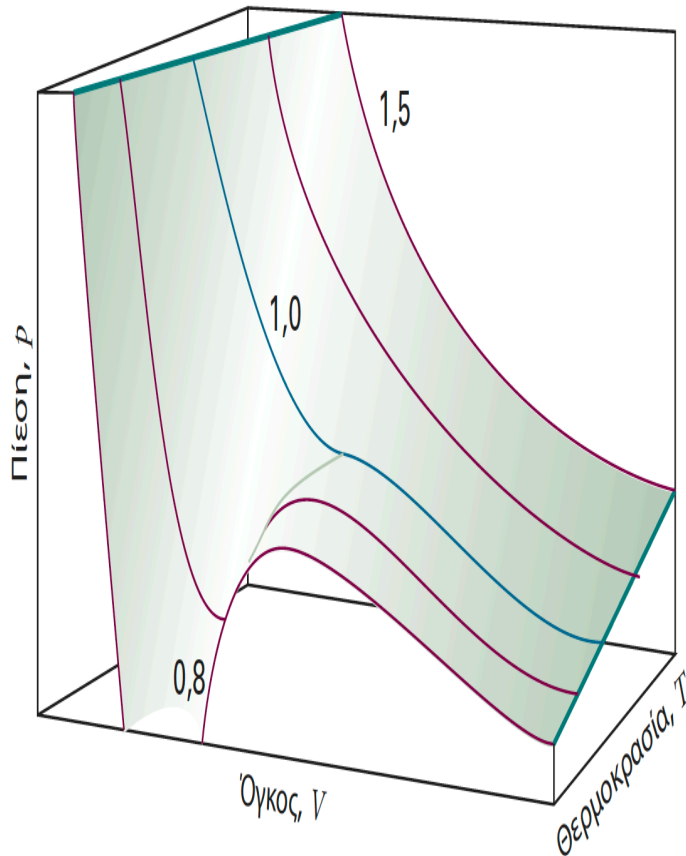


Αντικατάσταση με ίσα εμβαδά



Εικ. 1

Χαρακτηριστικά της εξίσωσης van der Waals (1/3)



- Ισόθερμες τέλειων αερίων εμφανίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλους γραμμομοριακούς όγκους.
- Όταν οι ελκτικές και απωστικές δυνάμεις αλληλεπίδρασης βρίσκονται σε ισορροπία, συνυπάρχουν υγρά και αέρια.
- Οι κρίσιμες σταθερές (T_c , V_c , p_c) συνδέονται με τους συντελεστές van der Waals
- Για $T < T_c$ οι θεωρητικές καμπύλες παρουσιάζουν ταλαντώσεις με μία ελάχιστη και μια μέγιστη τιμή

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \alpha \frac{n^2}{V^2}$$



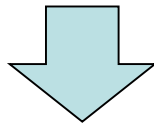
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{\alpha}{V_m^2}$$

Χαρακτηριστικά της εξίσωσης van der Waals (2/3)

Κριτήριο δεύτερης παραγώγου

- Αν για μια συνάρτηση f ισχύουν $f'(x_0) = 0$ και $f''(x_0) < 0$, τότε η f παρουσιάζει (τοπικό) μέγιστο στο x_0 .
- Αν για μια συνάρτηση f ισχύουν $f'(x_0) = 0$ και $f''(x_0) > 0$, τότε η f παρουσιάζει (τοπικό) ελάχιστο στο x_0 .

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$



$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$



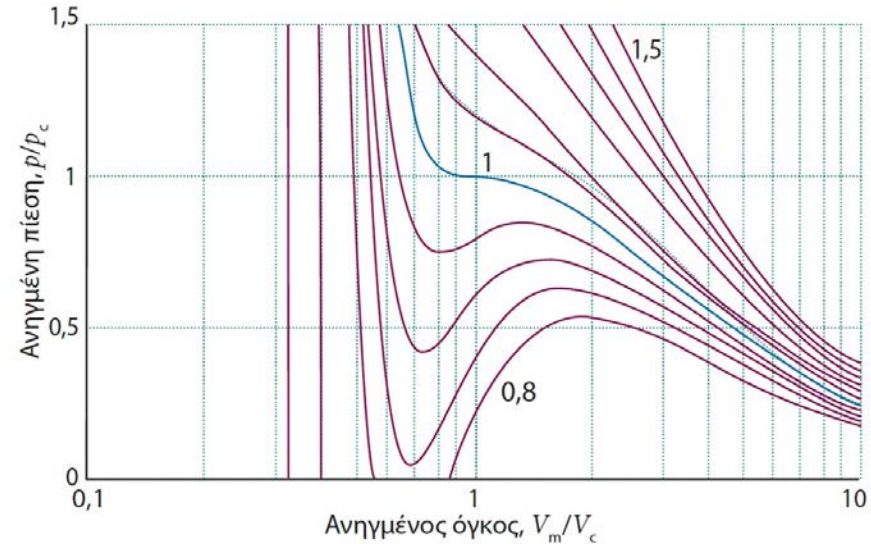
$$V_c = 3b$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

**Κρίσιμος
παράγοντας
συμπίεστότητας**

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$



Στο σημείο καμπής ($T=T_c$), πρέπει $dp/dV_m = 0$ και $d^2p/dV_m^2 = 0$

Χαρακτηριστικά της εξίσωσης van der Waals (3/3)

Ανηγμένες μεταβλητές

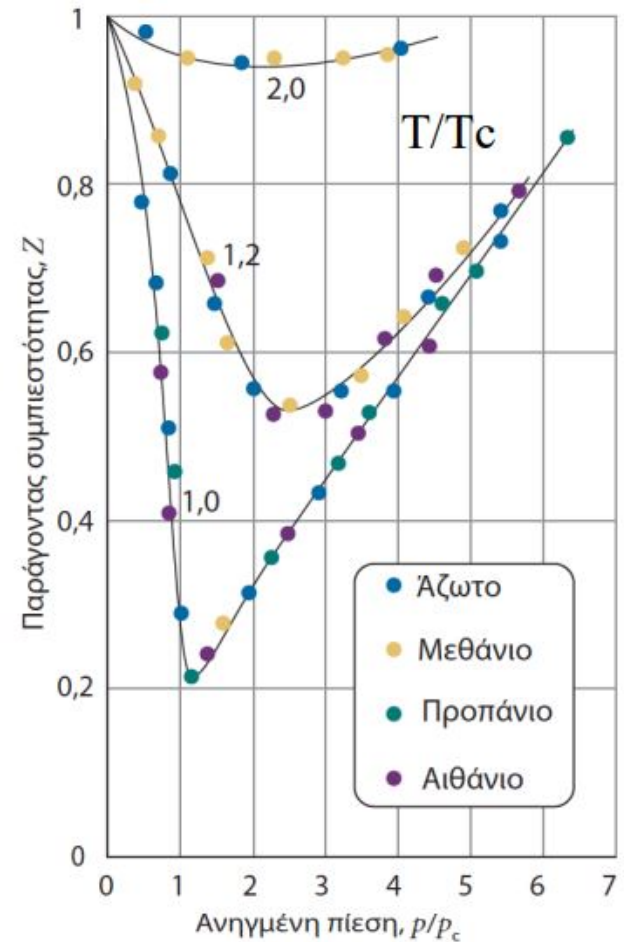
$$V_r = \frac{V_M}{V_C} \quad p_r = \frac{p}{p_C} \quad T_r = \frac{T}{T_C}$$

Εξίσωση Van der Waals συναρτήσει
ανηγμένων μεταβλητών

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \rightarrow p_r p_C = \frac{RT_r T_C}{V_r V_C - b} - \frac{a}{V_r^2 V_C^2}$$

Αντικαθιστώντας τις κρίσιμες σταθερές
συναρτήσει των a , b και αναδιατάσσοντας την
εξίσωση προκύπτει:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$



Η χρήση ανοιγμένων μεταβλητών
οργανώνει τα δεδομένα σε μία
μόνο καμπύλη.